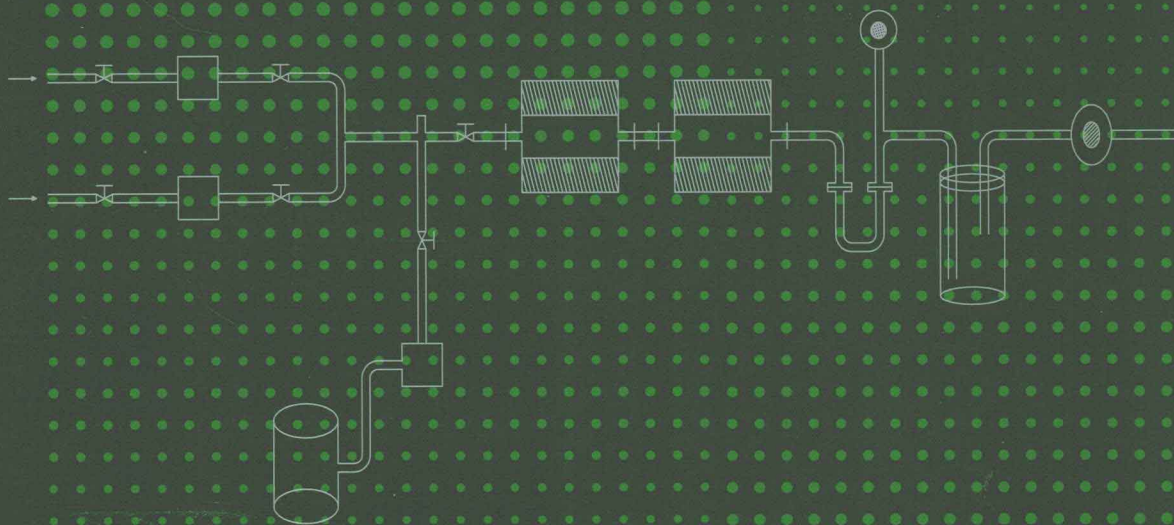


M EIFEN CIXUAN
JINGHUA JISHU

煤粉磁选净化技术

张义顺 史长亮 马娇 张乾 编著



化学工业出版社

河南理工大学矿物加工工程国家级
特色专业 (TS12245) 项目资助

煤粉磁选净化技术

张义顺 史长亮 马娇 张乾 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

煤粉磁选净化技术/张义顺, 史长亮, 马娇, 张乾编著.
北京: 化学工业出版社, 2013. 4
ISBN 978-7-122-16595-4

I. ①煤… II. ①张…②史…③马…④张… III. ①粉煤-
磁力选矿-干法净化 IV. ①TD94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 031950 号

责任编辑: 刘丽宏
责任校对: 王素芹

文字编辑: 汲永臻
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 16½ 字数 403 千字 2013 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

当前，煤炭在我国一次能源消费结构中占主导地位。煤炭在燃烧过程中，因二氧化硫、氮氧化物及多种微量有害元素的排放给环境带来了极大的污染与生态破坏，影响了人类的健康。煤粉磁选净化技术是当前最有希望工业化应用的高效干法分选技术，也是可从源头上控制燃煤污染，高效利用煤粉，使设备低损坏的技术。同时，该技术还能与煤粉炉的制粉系统集成，实现微粉煤燃前在线深度脱硫降灰，是有效缓解我国煤烟型大气污染的理想途径。此技术可广泛应用于电厂、冶金、煤化工等燃煤用户，相关磁选设备可应用于金属矿、非金属矿领域。

煤粉磁选净化技术是根据煤（逆磁性）和煤系黄铁矿及其他灰分矿物质（顺磁性）具有明显的磁性差异的原理进行分选。同时，煤中部分有害微量元素，尤其是 As、Hg、Se、Pb 等因有较强的硫化物亲和性，也可通过磁选进行脱除。20 世纪 30 年代，国外研究者提出采用磁选方法分选黄铁矿，试验失败。20 世纪 70 年代末 80 年代初，国内外研究者开始采用常规高梯度磁选机进行高梯度湿法及干法磁选试验，因分选场强低及介质堵塞问题，分选效果并不理想。随着世界磁选技术的不断推进，磁选净化煤粉装置及分选理论有了长足的发展，2008 年，美国 R. R. Oder 建立了小时处理能力 1t 的煤粉干法高梯度磁选连续中试系统。但由于该系统对于分选煤粉有一定的地域性限制，目前尚未得到推广。

作者致力于煤粉磁选净化技术的基础研究和技术开发，以当前燃煤形式为依托，对煤粉磁性质进行了深入浅出的研究，并对煤粉选前磁性强化技术做了相关探讨；且首次采用分形理论，对煤粉粒度、硫分、灰分分形特性做了基础研究，得出了煤粉磁选可选性相关数学模型；同时，运用磁场高仿真软件 MagNet 对磁路进行模拟、论证，基于磁路设计原理独立设计了新型磁路，磁场分选空间背景场强可达 1.3T，满足煤粉磁选要求；研制了多台适于煤粉磁选净化的高梯度磁选机及多套装配夹具；建立了高梯度磁场环境中煤粉颗粒群动力学方程，并成功地设计了成套煤粉干法分选系统装置；以此为主体内容撰写了这本《煤粉磁选净化技术》。这将对煤粉磁选技术的发展，以及煤粉制备系统嵌入磁选工艺的工业推广起到推动作用。

本书内容丰富，取材新颖，理论与实际结合，可以作为大中专院校矿物加工工程和环境工程的教材，也可以作为电力系统行业内的读本，对颗粒学、力学等相关交叉学科的研究具有实际参考价值。我很高兴将这本书推荐给从事矿物加工技术研究的科研人员及相关专业师生，相信大家会有所受益。

中国工程院 院士
中国矿业大学 教授



煤炭是世界一次性能源消费和生产中的重要组成部分，资源特性决定了煤炭在全球能源结构中的地位。我国能源结构虽呈现多元化发展态势，但根据国情，在近 50 年内煤炭在能源结构中的主导地位不会动摇。而到 2020 年我国必须新增 5 亿千瓦以上的发电装机容量才能满足国民经济发展和人民生活水平提高的需要，电力总装机容量达 9 亿千瓦，人均达 0.6 千瓦。我国发电装机容量中有 70% 以上是煤电，新增煤电装机容量至少需 3.5 亿千瓦。2020 年，我国将有 70% 以上煤炭产量供给火力发电，需大约 15 亿吨煤炭，更加凸显出煤炭在我国国民经济中的重要地位。

由于燃烧是煤最主要的利用形式，煤在燃烧过程中排出大量的有害气体及烟尘致使中国成为典型的煤烟型大气污染国家。我国 SO_2 排放总量的 90%，CO 排放总量的 71%， CO_2 排放总量的 85%，氮氧化物排放总量的 70%，灰尘微粒排放总量的 61% 来自燃煤。燃煤排放的大量有害物质导致城市空气质量不断恶化和大规模的酸雨沉降（我国 SO_2 和 NO_x 的环境容量分别为：1620 万吨和 1880 万吨）。

当前燃煤污染控制技术按其实施先后顺序可分为燃前、燃中和燃后三大类。目前脱硫效果较好的是烟气脱硫，但是烟气脱硫存在投资基建成本太大、运行成本过高、工艺过程复杂、易造成二次污染、易腐蚀设备等缺陷，给燃煤电厂带来极大的成本压力和负担。本质上讲，烟气脱硫仍然没有摆脱先污染后治理的西方发达国家走过的老路。同燃中和燃后污染控制技术相比，燃前控制技术是在污染尚未产生之前就进行治理，不仅能够提高煤炭的利用效率，减少灰渣排放量，还能大大减轻煤中的硫分对后续工序设备的腐蚀，从而延长设备的使用寿命并降低生产成本，具有许多燃中和燃后控制技术不可比拟的优点。

燃前提质包括物理选煤方法、化学选煤方法和生物选煤方法等，其中化学选煤方法和生物选煤方法虽然可以同时脱出煤中的无机硫和有机硫，但由于生产工艺复杂、生产周期长和易产生二次污染等因素，短期内难以实现工业化。物理选煤方法包括重选、浮选等，只能脱出煤中的无机硫，目前已经得到了大规模的工业应用。一般认为重选的分选下限为 0.5mm，因而只能脱除大块结核状的无机硫；浮选是处理煤泥的主要方法，然而由于矿物质单体解离不够充分及煤中的硫大都被炭质污染等因素使得脱硫效果较差。而我国煤炭中的黄铁矿硫多呈细粒嵌布，要想获得高质量的低硫低灰煤，就必须将煤炭粉碎使得煤中的矿物质得到充分的解离，而后加以分选，这样一来磨煤的能耗必将使得加工成本大大增加，且给随后的储存、运输作业带来很多问题。因此，当前的选煤厂均未配置煤粉制备作业。

虽然煤炭生产加工企业并不重视煤粉的制备，但磨煤制粉作业目前已经成为许多煤炭最终用户利用煤炭前的首要工序。煤炭是中国发电用主要能源，为提高燃烧效率，目前大型火电站普遍采用了煤粉炉，与其配套的燃前制粉工艺系统可将燃煤粒度控制在 200 目以下。此外，冶金高炉喷吹用户、煤化工煤粉气化等工艺也都配备有磨煤机进行煤炭的制粉作业。这就为燃前应用物理选煤方法高效去除其中的黄铁矿硫和成灰物质等有害成分提供了充分的解离条件。

当前分选煤粉的选煤方法可分为湿法和干法两大类，其中湿法分选如微细介质重介质旋流器分选、强化离心重选等虽然都有成功工业应用的实例，但由于分选过程是在水中进行的，其后续煤泥水处理系统十分庞大，工艺系统复杂，投资及运行成本均较高，且易造成新的环境污染。

由于锅炉喷粉燃烧必须用干粉，因而必须要求采用干法分选技术。干式强磁选技术是当前最有希望工业化应用的高效干法分选技术，也是一项很有前途的源头控制技术，无污染、成本低。煤粉干式磁选技术能与煤粉炉的制粉系统集成，实现微粉煤燃前在线深度脱硫降灰，将是有效缓解我国煤烟型大气污染的理想途径。

本书着重介绍了笔者在应用磁选进行煤粉净化提质方面的理论和实践研究成果，主要包括以下内容：

- ① 煤粉磁性质研究；
- ② 热处理强化煤粉磁性质技术研究；
- ③ 煤粉磁选可选性研究；
- ④ 新型永磁高梯度磁选机研制；
- ⑤ 原生煤粉及热处理煤粉磁选脱硫降灰试验研究；
- ⑥ 典型干法磁选机磁系布置及磁场特性研究；
- ⑦ 不同磁路设计下永磁磁系装配工艺研究；
- ⑧ 煤粉干法磁选净化机理研究；
- ⑨ 煤粉制备系统嵌入磁选工艺研究。

本书由张义顺、史长亮、马娇、张乾编著，其中第1章、第4章、第5章、第7章、第8章由张义顺编写，第3章、第6章、第10章、第13章由史长亮编写，第2章、第11章由马娇撰写；第9章、第12章由张乾撰写，全书由张义顺统稿。

在本书介绍的成果研究过程中先后得到了河南理工大学矿物加工工程第六批高校特色专业建设项目（TS12245）基金、2011年高等学校博士学科点专项科研基金联合资助课题：“火电站煤粉干法梯次磁选过程的离散元仿真及物理实验研究”（20114116110005）等项目的大力资助。

本书所介绍研究成果已获多项发明专利及实用新型专利，并于2010.8.9经河南省科技厅鉴定为国际先进成果。

笔者在研究工作中得到了中国工程院院士陈清如的精心指导，同时对于河南理工大学磁选研究课题研究小组的所有成员做出的帮助和支持，在此一并表示衷心的感谢！

编著者

第1章 绪论

1

1.1 煤粉磁选脱硫降灰发展回顾	1
1.2 煤粉热处理强化技术研究现状	3
1.2.1 惰性气氛下煤热解脱硫研究现状	3
1.2.2 氧化性气氛下煤热解脱硫研究现状	3
1.2.3 还原性气氛下煤热解脱硫研究现状	4
1.3 煤粉磁选可选性研究现状	4
1.4 煤粉磁选脱硫降灰原理	5
1.5 煤粉磁选净化技术开发应用思路	6
参考文献	7

第2章 煤粉磁性质研究

9

2.1 意义	9
2.2 煤粉磁性测量仪	10
2.2.1 磁力天平	11
2.2.2 振动样品磁强计	11
2.3 磁力天平试验	12
2.3.1 试样及试验方法	12
2.3.2 试验结果及分析	12
2.4 振动样品磁强计试验	14
2.4.1 比磁化率与密度关系	14
2.4.2 比磁化率与粒度关系	19
2.4.3 密度及粒度对煤比磁化率的共同影响	20
2.4.4 比磁化率与灰分、硫分关系	22
2.4.5 比磁化率与磁场强度关系	24
2.5 煤系黄铁矿磁性研究	26
2.5.1 煤系黄铁矿比磁化率与粒度关系	26
2.5.2 煤系黄铁矿比磁化率与温度关系	27
2.6 小结	29
参考文献	29

3.1 技术原理及研究方法	30
3.1.1 技术原理	30
3.1.2 研究方法	31
3.2 试验原料及试验设备	31
3.2.1 试验原料	31
3.2.2 试验设备	32
3.3 自制煤热处理试验设备	32
3.4 分析测试方法	33
3.4.1 比磁化率测定	33
3.4.2 硫含量及形态硫测定	34
3.4.3 试样矿物成分分析	34
3.4.4 相关计算方法	35
3.5 煤系黄铁矿磁性质影响因素	35
3.5.1 热处理温度对煤系黄铁矿磁性的试验研究	36
3.5.2 磁场强度对煤系黄铁矿磁性的试验研究	39
3.6 小结	40
参考文献	41

4.1 煤粉磁选可选性的影响因素	42
4.1.1 煤显微组成对磁选可选性的影响	42
4.1.2 煤中伴生杂质对磁选可选性的影响	42
4.1.3 变质程度对磁选可选性的影响	42
4.1.4 粒度对磁选可选性的影响	43
4.1.5 磁选过程的工艺条件对磁选可选性的影响	43
4.2 煤粉磁选可选性试验	43
4.2.1 试样及试验方法	44
4.2.2 试验结果及分析	44
4.3 煤粉磁选可选性数学模型	46
4.3.1 建立模型	47
4.3.2 模型参数求解	48
4.3.3 应用	50
4.4 小结	52
参考文献	52

第5章

煤粉粒度、硫分、灰分分布分形的机理

54

5.1	概述	54
5.2	煤粉粒度、硫分和灰分分布的分形研究	56
5.2.1	试验制粉设备及方法	56
5.2.2	用产率表示的煤粉粒度、灰分和硫分分布	56
5.2.3	煤粉粒度、灰分和硫分分布的分形特性	57
5.3	小结	63
	参考文献	63

第6章

原生煤粉及热处理煤粉磁选脱硫降灰试验研究

64

6.1	原生煤粉高梯度磁选试验	64
6.1.1	试验装置	64
6.1.2	试样及试验方法	65
6.1.3	试验结果及分析	66
6.2	热处理强化煤粉磁选脱硫降灰效果的研究	70
6.2.1	煤粉热处理试验	70
6.2.2	煤粉磁选脱硫降灰试验	74
6.3	热处理后磁选脱除煤中有机硫	79
6.3.1	煤粉热处理试验	80
6.3.2	煤粉磁选脱硫试验	82
6.3.3	原生煤粉及热处理煤粉磁选脱硫降灰试验效果对比	84
6.4	小结	85
	参考文献	85

第7章

磁选脱除煤中微量元素试验研究及机理分析

87

7.1	研究现状	87
7.1.1	煤中微量元素赋存状态	87
7.1.2	煤中微量元素有机亲和性	90
7.1.3	煤中微量元素的控制及脱除研究进展	90
7.2	试验分析方法	92
7.2.1	试样成分分析	92
7.2.2	煤中微量元素赋存状态	92
7.2.3	微量元素含量的测定	94
7.3	试验结果	99
7.3.1	磁选试验结果	99

7.3.2 有害微量元素测试结果	103
7.3.3 相关计算方法	107
7.4 煤中汞、砷、硒的赋存状态结果分析	109
7.5 有害元素与常规煤质指标的相关关系	110
7.5.1 煤中微量元素与灰分之间的回归分析	111
7.5.2 煤中微量元素与硫分之间的回归分析	113
7.6 小结	117
参考文献	117

第8章

高梯度磁分离过程中磁性粒子动力学行为研究

120

8.1 意义	120
8.2 磁场作用下磁性粒子动力学模型	120
8.2.1 磁性粒子捕获模型	121
8.2.2 连续相控制方程	121
8.2.3 离散相控制方程	122
8.2.4 磁性粒子运动方程的近似求解公式	124
8.3 模型的数值求解	125
8.4 小结	128
参考文献	129

第9章

典型干法磁选机磁系布置及磁场特性研究

130

9.1 研究现状	130
9.1.1 典型磁选机磁系布置方式	130
9.1.2 磁场特性研究方法	131
9.2 永磁磁选机磁系结构的设计	136
9.2.1 永磁材料的基本性质	136
9.2.2 永磁磁路设计的基本方法	138
9.2.3 永磁磁路的基本结构	139
9.2.4 永磁磁路的计算	139
9.3 典型开放磁系磁场研究	142
9.3.1 静态二维磁场基础理论	142
9.3.2 典型开放磁系的磁场	149
9.4 排斥磁极、挤压磁极磁系的磁场的数值研究	154
9.4.1 排斥磁极磁系	154
9.4.2 挤压磁极磁系	156
9.4.3 挤压磁极磁系永磁体宽度与挤压软铁宽度最佳比值的研究	159
9.5 典型铠装磁系的磁场的数值研究	161

9.6 对极式磁系的磁场的数值研究 164

9.6.1 多块小磁体对极式磁系的磁场 164

9.6.2 堆砌永磁体窗框对极式磁系的磁场 167

9.7 典型闭合磁系结构加入介质的磁场的数值研究 170

9.8 磁系结构优化配置原则 172

9.9 小结 173

参考文献 173

第10章
新型永磁高梯度磁选机 175

10.1 研究现状 175

10.1.1 磁选设备常用材料简述 175

10.1.2 高梯度磁选机的发展现状及分析 178

10.2 中分式永磁高梯度磁选机研制 183

10.2.1 整机结构及分选原理 183

10.2.2 磁路设计及磁系布置 184

10.3 对极式永磁高梯度磁选机研制 185

10.3.1 整机结构及分选原理 186

10.3.2 磁路设计及磁系布置 186

10.4 旋转圆盘式永磁高梯度磁选机研制 187

10.4.1 整机结构及分选原理 187

10.4.2 磁路设计及磁系布置 187

10.5 吸引式煤粉分选塔形永磁高梯度磁选机 189

10.5.1 整机结构及分选原理 189

10.5.2 磁路设计及磁系布置 190

10.6 永磁强磁滤罐研制 191

10.6.1 单元磁系设计 192

10.6.2 整机磁系结构 193

10.6.3 磁场分布特性 193

10.6.4 磁场特性参数优化 200

10.6.5 分选过程 209

10.7 多元多辊永磁磁选机设计 209

10.7.1 整机构造及结构特点 209

10.7.2 磁系设计 210

10.7.3 锌窑渣分选试验 211

10.7.4 钢渣分选试验 214

10.8 小结 216

参考文献 216

第11章 不同磁路设计下永磁磁系装配工艺研究 218

11.1 意义	218
11.2 矩形磁钢同极挤压、异极间隔装配工装夹具及工艺研究	219
11.2.1 特殊工装夹具的研制	219
11.2.2 新型装配工艺的选取	219
11.3 环形挤压永磁磁系装配夹具及装配工艺研究	221
11.3.1 特殊工装夹具的研制	221
11.3.2 新型装配工艺的选取	221
11.4 新型多面挤压铠装永磁磁系装配夹具及工艺研究	222
11.4.1 特殊工装夹具的研制	222
11.4.2 新型装配工艺的选取	223
11.5 小结	225
参考文献	225

第12章 煤粉干法分选系统装置研制及分选试验 226

12.1 分选工艺与系统设计	226
12.2 收集器设计	227
12.2.1 筒体直径 D 的确定	228
12.2.2 其他各部分尺寸的确定	228
12.3 试验装置及试验方法	229
12.3.1 试验装置	229
12.3.2 试验方法	229
12.4 煤粉干法永磁高梯度分选试验	230
12.4.1 试验煤粉性质	230
12.4.2 微粉煤粒度对分选效果的影响	230
12.4.3 风流速度对微粉煤分选效果的影响	231
12.4.4 聚磁介质填充率对微粉煤分选效果的影响	232
12.4.5 综合实验	233
12.5 小结	233
参考文献	234

第13章 煤粉制备系统嵌入磁选工艺 235

13.1 意义	235
13.2 燃煤电厂现有制粉工艺	236
13.2.1 制粉特点	236

13.2.2 应用范围	236
13.3 煤粉制备系统嵌入式磁选工艺的可行性	237
13.3.1 工艺流程	237
13.3.2 嵌入式条件的衔接	238
13.3.3 微波处理技术的运用	238
13.3.4 在线灰分检测仪的运用	239
13.3.5 配套新型磁选设备的研制	239
13.3.6 多力场螺旋离心永磁高梯度磁选机的研发	242
13.3.7 技术关键及技术指标	248
13.3.8 技术特点及优势	248
13.4 煤粉制备系统嵌入式磁选工艺的创新性	249
13.5 经济效益分析	250
13.6 小结	251
参考文献	251

第1章

绪论

1.1 煤粉磁选脱硫降灰发展回顾

1932年, Frantz首次提出了采用磁选从煤中脱出黄铁矿的方法; 1943年, Gaudin等采用磁场强度为1.18T的Frantz型等磁力磁选机进行了分选黄铁矿的试验, 但试验结果并不成功; 1959年, Flinter的煤炭磁选脱硫试验也宣告失败^[1,2]。

这是由于黄铁矿是一种弱的顺磁性物质, 它与煤基体之间的比磁化率差值并不显著, 而当时能够分选弱磁性矿物的高梯度磁选机(High Gradient Magnetic Separator, HGMS)尚未问世。在HGMS发展以后, 用精选煤炭展现了技术上的可行性。采用高梯度磁选脱除煤中无机硫和灰分矿物的研究始于20世纪70年代, 最初是针对煤浆的湿法脱硫, 由于湿法脱硫要用大量水, 时间长、能耗大, 后又发展到干法脱硫。试验研究主要集中于西方几个发达国家, 如美国麻省理工学院国家磁流体实验室、英国Sala磁公司、美国Auburn大学及荷兰FDO-HOLEC公司等。1977年, 美国Auburn大学和Oak Ridge国家实验室首次采用空气夹带的方法对几组宾夕法尼亚州的煤进行了干法高梯度磁选试验, 在精煤产率为85%的情况下脱除了其中94%的无机硫和35%的灰分。此后日本、瑞典、英国等国的研究者分别采用不同高梯度磁选设备进行了类似试验, 结果表明: 采用HGMS干法分选微米级煤, 无机硫的脱除率在80%以上, 灰分可降低50%~60%, 发热量的回收率超过90%^[3~5]。近年来零星有美国和土耳其学者对褐煤等低阶煤进行磁选脱硫实验^[6,7]。

我国对煤炭磁选脱硫技术的研究起步较晚, 1990年, 中国矿业大学研究生部的郑建中等先后测定了不同种类的煤及煤系黄铁矿、煤中矿物质的比磁化率, 并进行了煤浆湿法连续式高梯度磁选脱硫的试验研究^[8]。徐州环保所从1987年到1988年在国内首次开展了干法煤粉磁选脱硫的试验研究, 该项研究采用的是周期式的HGMS, 在实验室内做的小型试验。试验结果表明: 在磁场强度为0.65~0.75T, 100~120目煤粉脱硫最高可达70%左右^[9]。近年来青岛建筑工程学院采用XCG-II型辊式磁选机分别对查庄原煤和青岛热电煤进行了干式磁选试验, 其中对查庄煤的干式磁选试验, 脱硫率、脱灰率分别为42.21%、40.23%, 热量回收率仅为57.73%; 对青岛热电煤的磁选试验, 脱硫率、脱灰率分别为49.10%、47.88%, 精煤产率仅为49.88%。这说明在XCG-II型辊式磁选机进行煤粉干式磁选, 不能有效地将有机质炭与黄铁矿、成灰矿物分离^[10,11]。

高梯度磁选技术问世之初, 国外有关专家就预测1995年以后磁法脱硫必定商品化, 到2000年磁法将是燃煤脱硫的主要工艺之一。然而, 到目前为止, 虽然实验室研究开展得较

广泛和深入,但真正的工业性应用却并未实现^[12]。其中存在的主要问题有以下几个。

(1) 由于黄铁矿的磁性较弱和煤结构及组成的复杂性,尚未找到洁净、高效、经济的选前黄铁矿表面磁性强化技术。

(2) 现有高梯度磁选设备以电磁为主,电磁 HGMS 对其他弱磁性矿物分选效果不错,然而并不适用于磁性更弱的煤系黄铁矿等煤系矿物与煤基质的分离,再者电磁磁选机设备造价和运行成本均较高。

究其原因主要为:着重于煤粉自身物性及煤中黄铁矿选前改性的研究和磁选的实验研究及影响磁选的工艺参数优化和分选过程的研究,未针对煤粉对磁选设备单独进行系统深入研究,只是借用其他矿物的磁选设备进行实验研究,磁选设备磁系结构不尽合理,对磁系结构的分选空间的磁场特性和聚磁介质匹配研究较少。

磁力对磁选过程起主导作用,由式 $F_{\text{磁}} = \mu_0 \kappa V H \text{grad} H$ 可知,要提高弱磁性粉体的磁选效率,只能从以下几个方面入手。

- (1) 提高目的矿物的比磁化率,即选前磁性强化。
- (2) 增大磁场强度。
- (3) 增加磁场梯度。
- (4) 减弱其他竞争力。

目前矿物选前磁性强化技术一般要求条件较为苛刻且不经济,仅在特定的条件下采用,并未得到广泛的工业应用。而提高磁场背景场强和磁场梯度才能获得更有效的磁力,因此对磁系结构的磁场分布特性研究成为关键中的关键。

现代 HGMS 及分离技术虽然已有了 30 年的发展历史,但仍普遍存在效率低、造价成本高、运行能耗高等缺陷。而煤粉磁选一度成为西方发达国家研究的热点,但在 20 世纪末进入停滞阶段;国内对磁选脱硫的研究较晚,21 世纪初也基本上陷入沉寂。国内外只有美国人 Oder 对磁选脱硫的研究成功地在美国一家电厂得到了工业应用^[13]。而由于煤系黄铁矿等矿物选前磁性强化条件要求苛刻且不经济,仅能在特定条件下采用,而提高磁选设备背景场强和介质梯度力相对容易实现。

但当前的 HGMS 主要以电磁为主,尚未出现专门的煤粉 HGMS;对煤炭脱硫降灰提质研究应用较多的是电磁 HGMS 和超导 HGMS,但由于其均存在造价高、能耗高、结构复杂、维护复杂等缺陷,生产中急需一批新型 HGMS,以降低生产成本,保证生产效率^[14]。永磁 HGMS 不需激励功耗,其磁系不需冷却系统,且性能稳定,这就决定了永磁 HGMS 比同类型电磁 HGMS 结构紧凑简单、重量轻、占地少、造价低、运行能耗低、操作维护方便、运行平稳,是一种节能省耗、高效廉价的设备。永磁 HGMS 在经济上潜力巨大,有资料表明其比电磁 HGMS 节省能耗约 70% 以上;永磁高梯度磁选技术的发展依赖于永磁材料磁性能的提高。近几十年来永磁材料的迅猛发展,为永磁高梯度磁选设备的发展奠定了基础,特别是钕铁硼永磁体的出现使磁选领域发生了重要变革。钕铁硼永磁体具有高磁能积和高剩余磁感应强度(NdFeB 永磁体的磁能积已接近 $500 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$),其 $(BH)_{\text{max}}$ 相当于永磁铁氧体的 12~30 倍,矫顽力约为永磁铁氧体的 6 倍^[15]。永磁 HGMS 把聚磁介质与永磁磁系有机地结合起来,其磁场强度可达到其他磁选机的强度,应用前景广阔,为 HGMS 的开发及应用提供了新的途径,设备永磁化已成为 HGMS 的新热点和主要发展方向之一。

1.2 煤粉热处理强化技术研究现状

煤的热解是指将煤在惰性气氛中或隔绝空气的条件下持续加热至较高温度时发生的一系列物理变化和化学反应的复杂过程^[16]。有关煤粉热解脱硫的研究始于20世纪30年代,其机理是煤中硫在热解条件下发生歧化裂解反应后并与煤中的氢反应转化成硫化氢气体释放出来。用于煤热解脱硫气氛可分为三种:惰性气氛、氧化性气氛和还原性气氛。早期研究多采用惰性气氛,其脱硫效果不够理想,后来出现了还原气氛下的热解脱硫,包括纯氢气和富氢气氛(如焦炉气和合成气),与前者相比脱硫效果有了很大的提高;但由于煤样的多样性,在同一条件下不同煤种脱硫效果不尽相同,而且氢气的价格昂贵,其应用性受到限制。氧化性气氛下煤热解脱硫的研究相对较少,所用气氛(主要为空气和水蒸气)价格相对低廉,脱硫效果介于惰性气氛和还原气氛之间。

1.2.1 惰性气氛下煤热解脱硫研究现状

赵金成等研究发现惰性气氛下黄铁矿发生歧化裂解反应生成的硫可继续与煤中的氢反应转化成 H_2S ,反应温度从 $450\sim 500^{\circ}C$ 开始,若加热速率足够低,在 $850^{\circ}C$ 左右反应基本完成^[17]。Serio Campos Trindade等在氮气气氛中对煤进行加热在大约 $700^{\circ}C$ 左右 FeS_2 产生了磁黄铁矿,他们分别研究了温度和气流速度对转变的影响及颗粒粒度对脱硫产品回收的影响;随后Serio研究了在氮气和二氧化碳气氛下高温碳化脱硫,得出黄铁矿的脱除在两种气氛下基本相同,而二氧化碳气氛对有机硫的脱除更有效,并随温度的升高而增加^[18]。

Grazyna等对高硫煤进行热解实验中发现煤中黄铁矿在较低温度下($330\sim 400^{\circ}C$)即开始分解,部分黄铁矿转化为磁黄铁矿;在 $500^{\circ}C$ 时煤中黄铁矿完全还原成磁黄铁矿,此时煤中有机硫也达到最大值;同时证明了煤中有机质对黄铁矿的分解有促进作用^[19]。Sadriye等对Ballkaya和Bolu-Mengen两种褐煤在氮气气氛下快速热解脱硫实验进行研究,温度在 $450\sim 750^{\circ}C$ 之间,前者的全硫脱除率在 $750^{\circ}C$ 为42.2%,后者的全硫脱除率为57.0%,两者的有机硫均只有少量的脱除^[20]。

李海燕等研究了黄铁矿加热过程中的矿相变化,研究发现在氩气环境下,黄铁矿加热至 $535^{\circ}C$ 开始向磁黄铁矿转变,在 $535\sim 560^{\circ}C$ 的加热区间内生成的磁黄铁矿的居里温度不稳定,高于 $560^{\circ}C$ 时才能生成稳定的磁黄铁矿,并得出黄铁矿热分解的最终产物为磁黄铁矿^[21]。

1.2.2 氧化性气氛下煤热解脱硫研究现状

早在1972年Sinha等研究者考察了低温不同气氛条件下的脱硫能力,结果表明低温空气氧化法脱硫效率较高,工艺过程可行。同时认为黄铁矿的空气氧化要比它在惰性气氛中热解过程复杂,其过程可能会生成 FeO 、 Fe_2O_3 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 FeS 、 Fe_3O_4 、 SO_2 、 SO_3 等产物^[22,23]。Roberto等将煤用三氧化钨处理后,在含氧气10%的氩气流中,以 $3K\cdot min^{-1}$ 程序升温至 $1000^{\circ}C$ 进行热解,测得 FeS_2 在 $430^{\circ}C$ 脱除,非芳香硫在 $320^{\circ}C$ 脱除。芳香及噻吩类硫在 $480^{\circ}C$ 脱除^[24]。Yongqin Qi等对义马和大同煤在流化床反应器上进行热解试验,发现在0.6% O_2-N_2 混合气条件下热解脱硫效率明显提高,同时半焦产率没有明显下降,说明

了少量的 O_2 有助于煤中硫的脱除,此外,利用 TG-MS 分析热解过程中产生的硫化气体,进一步明确热解脱硫的过程^[25]。Block 等对美国高挥发分煤分别在空气、水蒸气、氢气下进行不同温度下的等温热解实验考察脱硫效果,结果表明:在空气中 450°C 时脱硫最有效,全硫脱除率为 38%,其中无机硫 51%,有机硫 20%;在水蒸气中 600°C 时脱硫效果最好,全硫脱除率为 61%,其中无机硫 87%,有机硫 25%;而在氢气中 900°C 时的脱硫率最大,全硫脱除率为 86%,其中无机硫 94%,有机硫 76%^[26]。

中国科学院山西煤炭化学研究所的李斌等研究了原煤低温空气氧化预处理时脱硫的影响因素:煤种的影响(原煤中硫分和挥发分占量不同导致同样条件硫的析出不同)、温度的影响(温度高,脱硫率也高,但是碳转化率也高,热损失大)、颗粒粒径的影响(较小粒径虽然容易脱硫,但同时也加速了碳的转化)、固体停留时间的影响(较长停留时间有利于硫含量降低,但不利于碳的回收),另外又研究了在反应气氛中加入水蒸气和氮气对脱硫的影响(水蒸气的加入增加了黄铁矿的脱除,而氮气的加入降低了硫的脱除)^[27],这些影响因素可以作为实验的参考。

1.2.3 还原性气氛下煤热解脱硫研究现状

Haokan Chen 等对煤的热解和加氢热解研究中发现煤中固有碳氢不但可促进黄铁矿的脱除,而且可以在低温条件下脱除煤中部分有机硫,同时煤中的氧气能够限制黄铁矿硫转化为有机硫。同时研究发现加氢热解更有利于煤中黄铁矿在低温下(400°C)发生分解^[28]。

Sugawara 等在 1233K 左右对几种次烟煤和烟煤进行常压快速热解,并对加氢热解下硫的形态变化进行动力学模拟,结果发现有机硫减少了 54%~92%,且 FeS_2 几乎在 $<0.5\text{s}$ 内还原成 FeS 。同时发现快速加氢热解与慢速相比,促进了有机硫逸出到气相和焦油中,但在 FeS_2 的还原方面效果不及后者^[29]。

王娜等研究发现多段加氢热解过程与传统加氢热解过程相比,具有更为明显的脱硫优势,主要表现在:多段加氢热解过程,尤其是快速多段停留过程,显著降低了半焦和焦油中的硫含量,且更多的硫以易于回收利用的气体形式逸出,就多段脱硫而言快速升温过程优于慢速升温过程^[30]。孙成功等采用固定床热解反应器和在线热解质谱,在反应压力 $\leq 20\text{MPa}$,以 $300^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 600°C 条件下对红庙、兖州高硫煤加氢热解过程的脱硫效应考察的结果表明:煤中几乎所有硫铁矿硫被脱除殆尽,半焦中残存的微量硫主要表现为硫酸盐硫,而硫酸盐硫是不可燃硫,不会造成燃煤污染^[31]。

朱子彬等采用 XPS 技术分析了我国以烟煤为主的 7 种煤样以及对应的快速加氢热解半焦中有机硫的化学形态,热解中全部脂肪硫和部分噻吩类硫被脱除,脂肪类硫表现出很高的加氢反应活性^[32]。

热解预处理不仅能强化煤系黄铁矿的磁性,提高磁选脱硫降灰的效果,而且还能够脱除煤中部分有机硫,弥补磁选脱硫技术的不足。国外对热解磁选脱硫技术已有报道并取得不错的效果,但对热解预处理强化煤粉脱硫降灰效果没有进行系统的研究。

1.3 煤粉磁选可选性研究现状

煤粉的磁选可选性指的是通过磁选改善煤的质量的可处理性^[33]。微粉煤磁选时,